

10/522750 522,750

Rec'd PCTO 28 JAN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年3月11日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/020517 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 21/00, 23/10, C08K 5/14
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010738
(22) 国際出願日: 2003年8月26日 (26.08.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-246568 2002年8月27日 (27.08.2002) JP
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 今井 正 (IMAI,Tadashi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER AND MOLDED OBJECT THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマーおよびその成形体

WO 2004/020517 A1

(57) Abstract: A thermoplastic elastomer excellent in rubber elasticity and extrudability and a molded object thereof. The thermoplastic elastomer comprises a partly or wholly crosslinked rubber (A), an isotactic polypropylene (B) having an isotactic pentad content of 0.8 or higher, a syndiotactic polypropylene (C) having a syndiotactic pentad content of 0.6 or higher, and a softener (D), the content of the syndiotactic polypropylene (C) being in the range of 0.5 to 10 wt.% based on the sum of the crosslinked rubber (A), isotactic polypropylene (B), syndiotactic polypropylene (C), and softener (D), the thermoplastic elastomer having a melt flow rate of 0.01 to 1,000 g/10 min as measured in accordance with ASTM D1238 at 230°C under a load of 10 kg. The molded object is obtained by extrusion-molding the elastomer.

(57) 要約: 本発明は、ゴム弾性、押出成形性に優れた熱可塑性エラストマーおよびその成形体を提供することを目的とする。本発明は、一部または全部が架橋されたゴム(A)、アイソタクティックペニタッド分率が0.8以上であるアイソタクティックポリプロピレン(B)、シンジオタクティックペニタッド分率が0.6以上であり、シンジオタクティックポリプロピレン(C)および軟化剤(D)を含み、前記架橋されたゴム(A)、アイソタクティックポリプロピレン(B)、シンジオタクティックポリプロピレン(C)および軟化剤(D)の合計100重量%に対してシンジオタクティックポリプロピレン(C)が0.5~10重量%の範囲にあり、ASTM D1238、230°C、10kg荷重で測定したメルトフローレートが0.01~1000g/10分である熱可塑性エラストマーである。また本発明は、前記エラストマーを押出成形加工してなる成形体である。

明細書

熱可塑性エラストマーおよびその成形体

5 技術分野

本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその成形体に関し、押出成形により製造される製品に好適な熱可塑性エラストマーおよびその成形体に関する。

背景技術

従来、一般的に、自動車部品あるいは電気・電子部品、建築部品としてエチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体（E P D M）のゴム配合物からなる押出加硫成形品が低硬度かつゴム弾性が要求される部品において用いられてきた。

他方、いろいろな用途でのシール用材料として、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体（E P D M）を使用した加硫ゴムに代わって、生産性、環境対応性および軽量化の見地から、加硫工程が不要な熱可塑性エラストマーが使用され始めている。

熱可塑性エラストマーの組成に関する技術としては、エチレン・プロピレン（・非共役ジエン）共重合体と結晶性ポリオレフィンを動的架橋するものが公知の技術であるが、特に物性および成形性を考慮すると結晶性ポリオレフィンとしてアイソタクティックポリプロピレンが用いられてきた。

しかしながら、一般に従来の熱可塑性エラストマーでは、加硫ゴムに比較して圧縮永久歪みを指標とするゴム弾性に劣る点で十分とは言えず、そのゴム弾性を改善しようとして架橋剤等を增量すると、架橋度の上昇により成形品の流動性が悪化して外観が悪化したり、押出成形時に目やにがダイスに付着して成形品外観を悪化させる問題があり、押出成形性が十分ではなかった。

一方、結晶性ポリオレフィンとしてシンジオタクティックポリプロピレンを用いた熱可塑性エラストマーも例えば特開平6-287368号公報、特開平7-247388号公報、特開2000-355644号公報に記載されている。

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、従来の熱可塑性エラストマーよりも優れた押出成形性が得られる熱可塑性エラストマーおよびその成形体を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明の熱可塑性エラストマーは、一部または全部が架橋されたゴム（A）、アイソタクティックペントッド分率が0.8以上であるアイソタクティックポリプロピレン（B）、シンジオタクティックペントッド分率が0.6以上であるシンジオタクティックポリプロピレン（C）および軟化剤（D）を含み、前記架橋されたゴム（A）、アイソタクティックポリプロピレン（B）、シンジオタクティックポリプロピレン（C）および軟化剤（D）の合計100重量%に対してシンジオタクティックポリプロピレン（C）が0.5～10重量%の範囲にあり、ASTM D1238、230°C、10kg荷重で測定したメルトフローレートが0.01～1000g/10分である熱可塑性エラストマーである。

また、本発明の成形体は、前記した本発明の熱可塑性エラストマーを成形加工してなり、特に押出成形体が好ましい。

熱可塑性エラストマー

本発明の熱可塑性エラストマーは、一部または全部が架橋されたゴム（A）、アイソタクティックペントッド分率が0.8以上であるアイソタクティックポリプロピレン（B）、シンジオタクティックペントッド分率が0.6以上であるシンジオタクティックポリプロピレン（C）および軟化剤（D）を含み、前記架橋されたゴム（A）、アイソタクティックポリプロピレン（B）、シンジオタクティックポリプロピレン（C）および軟化剤（D）の合計100重量%に対してシンジオタクティックポリプロピレン（C）が0.5～10重量%

の範囲にあり、ASTM D1238、230°C、10kg荷重で測定したメルトフロー
レートが0.01~1000g/10分である熱可塑性エラストマーである。

熱可塑性エラストマーとは、ゴムと類似の物理的性質、たとえば柔軟性や反発弾性を有し、
通常のゴムと対照的に熱可塑性プラスチックとして加工できるものであり、このような説
明は、たとえば高分子大辞典（丸善株式会社、1994年刊）においてなされている。

前記した本発明の熱可塑性エラストマーは、

一部または全部が架橋されたゴム（A）を好ましくは5~94重量%、より好ましくは1
0~90重量%、さらに好ましくは15~85重量%含有し、

アイソタクティックペンタッド分率が0.8以上であるアイソタクティックポリプロピレン
（B）を好ましくは4.5~85重量%、好ましくは7.5~80重量%、さらに好ま
しくは10~75重量%含有し、

シンジオタクティックペンタッド分率が0.6以上であるシンジオタクティックポリプロ
ピレン（C）を0.5~10重量%、好ましくは1~9重量%、より好ましくは1.5~
8.5重量%含有し、

軟化剤（D）を好ましくは1~60重量%、より好ましくは5~50重量%含有している。
((A)、(B)、(C)、(D)の合計を100重量%とする。)

また、シンジオタクティックポリプロピレン（C）とアイソタクティックポリプロピレン
の重量比{((C)/(B))}が0を超えて1未満であること好ましく、0.05~0.7の範
囲であることがより好ましい。

一部または全部が架橋されたゴム（A）の含有量が上記範囲であると適度な柔らかさ（硬
さ）を有する熱可塑性エラストマーが得られる。

アイソタクティックポリプロピレン（B）の含有量が上記範囲であると、適度な柔らかさ
(硬さ)を有し、熱可塑性エラストマーとして十分な流動性をもつ熱可塑性エラストマー
が得られる。

シンジオタクティックポリプロピレン（C）の含有量が上記範囲であると、押出成形時に
ガイドロールに成形品が巻き付きにくくなるため成形性がよく、かつ目やにの発生が少
ないので好ましい。

前記した本発明の熱可塑性エラストマーは、例えば次の(1)または(2)の製法に
より得ることができ、(1)の製法により得られた熱可塑性エラストマーが好ましい。

(1) ゴム成分（A1）、アイソタクティックポリプロピレン（B）、シンジオタクティック
ポリプロピレン（C）、および軟化剤（D）を含む混合物を架橋剤の存在下に動的に熱処
理して熱可塑性エラストマーを製造する方法。

(2) ゴム成分（A1）、ポリプロピレン、および軟化剤（D）を含む混合物を、架橋剤（E）
の存在下に動的に熱処理した後に、さらにポリプロピレンを添加して溶融混練することに
より熱可塑性エラストマーを製造する方法。（ここでポリプロピレンはアイソタクティック
ポリプロピレン（B）及び/又はシンジオタクティックポリプロピレン（C）を示す。）
アイソタクティックポリプロピレン（B）は、架橋前に添加しても架橋後に添加してもよ
い。シンジオタクティックポリプロピレン（C）は、架橋前に添加しても架橋後に添加し
てもよいが、架橋後に添加するのが好ましい。より具体的にはゴム成分（A1）、アイソタ
クティックポリプロピレン（B）、および軟化剤（D）を含む混合物を、架橋剤（E）の存
在下に動的に熱処理した後に、さらにシンジオタクティックポリプロピレン（C）を添加
して溶融混練することにより熱可塑性エラストマーを製造する方法が挙げられる。

ここに、「動的に熱処理する」とは、溶融状態で混練することをいう（以下、同じ。）。
本発明における動的な熱処理は、非開放型の装置中で行なうことが好ましく、また窒素、
炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。

その混練温度は、通常150~280°C、好ましくは170~240°Cである。混練時間
は、通常1~20分間、好ましくは3~10分間である。また、加えられる剪断力は、剪
断速度として通常10~100,000sec⁻¹、好ましくは100~50,000sec
c⁻¹である。

混練装置としては、ミキシングロール、インテンシブミキサー（たとえばバンパリーミキサー、ニーダー）、一軸または二軸押出機等を用い得るが、非開放型の装置が好ましい。本発明によれば、上述した動的な熱処理によって、ゴム成分の一部または全部が架橋された状態の熱可塑性エラストマーが得られる。

5 上記のようにして得られる、本発明に係る熱可塑性エラストマーのメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230°C, 10 kg 荷重)は、通常0.01~1000 g/10分、好ましくは0.05~100 g/10分、さらに好ましくは0.1~70 g/10分である。メルトフローレートが上記範囲内にある熱可塑性エラストマーは、成形性に優れている。

10 本発明の熱可塑性エラストマーは、以下の方法により測定されるゲル分率が5重量%以上であることが好ましく、15~94重量%であることがより好ましい。

ゲル分率の測定方法

15 試料として熱可塑性エラストマーのペレットを約100 mg 粤量し、325 メッシュのスクリーンに包んで、密閉容器中にてこのペレットに対して充分な量である30 ml のp-キシレンに、140°Cで24時間浸漬する。

次に、この試料を濾紙上に取り出し、80°Cにて2時間以上恒量になるまで乾燥する。ゲル分率は、次式で表わされる。

20 ゲル分率 [重量%] = [p-キシレン浸漬後の試料乾燥重量 / p-キシレン浸漬前の試料重量] × 100

20

ゴム成分 (A 1)

本発明の一部または全部が架橋されたゴム(A)の原料として用いられるゴム成分(A 1)としては、ガラス転移温度(Tg)が-30°C以下であることが好ましい。また、本発明で用いられるゴム成分(A 1)としては、DSC法により求められる結晶化度が10%未満であることが好ましい。

25 このようなゴム成分(A 1)としては、例えはポリブタジエン、ポリ(ステレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエン系ゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー共重合体ゴム、エチレン-オクテン共重合体ゴム等を挙げることができる。

30 ゴム成分(A 1)の中でも、特にエチレン・ α -オレフィン(・非共役ポリエン)共重合体ゴムが好ましい。

35 本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン(・非共役ポリエン)共重合体ゴムは、エチレンと α -オレフィンと必要に応じて非共役ポリエンとの共重合体ゴムであって、たとえばエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(a 1)、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(a 2)が挙げられる。

40 本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(a 1)は、エチレン、炭素原子数3~20の α -オレフィンおよび非共役ポリエンからなるオレフィン系共重合体ゴムである。

45 炭素原子数3~20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテノ-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチルデセノ-1、11-メチルドデセノ-1、12-エチルテトラデセノ-1などが挙げられる。中でも、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテノ-1、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。とりわけプロピレンが好ましい。

これらの α -オレフィンは、単独で、または2種以上組合わせて用いられる。

また、非共役ポリエンとしては、具体的には、

1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキ

サジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン等の鎖状非共役ジエン；

5 メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-イソブテニル-2-ノルボルネン、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の環状非共役ジエン；

10 2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ナノジエン等のトリエンなどが挙げられる。中でも、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、シクロペンタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ナノジエンが好ましい。

15 本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(a1)は、エチレンから誘導される構成単位含量(エチレン含量)が50モル%以上、通常50～90モル%、好ましくは60～85モル%であり、炭素原子数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位含量(α -オレフィン含量)が50モル%以下、通常50～10モル%、好ましくは40～15モル%であり、非共役ポリエン含量がヨウ素価で通常0.1～30、好ましくは0.1～25である。ただし、エチレン含量と α -オレフィン含量の合計は100モル%とする。なお、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(a1)の組成は、 ^{13}C -NMRによる測定で求められる。

20 本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体(a1)は、その製造の際に軟化剤(D)、好ましくは鉱物油系軟化剤を配合した、いわゆる油展ゴムであってもよい。鉱物油系軟化剤としては、従来公知の鉱物油系軟化剤たとえばパラフィン系プロセスオイルなどが挙げられる。

25 また、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(a1)のムーニー粘度[ML₁₊₄(100°C)]は、通常10～250、好ましくは30～150である。

上記のようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(a1)は、従来公知の方法により製造することができる。

30 また、本発明のエチレンと α -オレフィンと必要に応じて非共役ポリエンとの共重合体ゴムとしては、エチレンと炭素原子数3～20、好ましくは3～12、さらに好ましくは3～8の α -オレフィンとを共重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(a2)を用いることもできる。

35 このようなエチレン・ α -オレフィン共重合体(a2)としては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPR)、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム(EBR)、エチレン・1-オクテン共重合体ゴム(EOR)などを挙げることができる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(a2)のメルトフローレート(MFR; AST M D 1238, 190°C, 2.16 kg荷重)は、通常0.1～100 g/10分、好ましくは0.2～50 g/10分、さらに好ましくは0.5～30 g/10分であることが望ましい。

40 エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(a2)を構成する α -オレフィンは、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(a1)を構成する α -オレフィンと同様の α -オレフィンを例示することができる。

45 エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム(a2)は、エチレンから誘導される構成単位含量(エチレン含量)が50モル%以上、通常50～90モル%、好ましくは60～85モル%であり、炭素原子数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位含量(α -オレフィン含量)が50モル%以下、通常50～10モル%、好ましくは40～15モル%である。

エチレンと α -オレフィンと必要に応じて非共役ポリエンとの共重合体ゴムは、1種

以上のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (a 1) のみからなっていてもよく、1種以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (a 2) のみからなっていてもよく、また、(a 1) と (a 2) とを併用してもよい。その場合、(a 1) と (a 2) との比率については、特に制限はないが、たとえばエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (a 2) は、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (a 1) およびエチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム (a 2) の合計量100重量部に対して、50重量部以下、通常は10~50重量部の量で用いられる。

アイソタクティックポリプロピレン (B)

- 10 本発明のアイソタクティックポリプロピレン (B) は、 ^{13}C -NMRにより測定されるアイソタクティックペンタッド分率が0.8以上であり、特に0.85以上のものが好ましい。アイソタクティックポリプロピレン (B) は、プロピレン単独重合体、プロピレンとエチレンおよび/または炭素原子数4~20の α -オレフィンとをランダム共重合あるいはブロック共重合したプロピレン共重合体である。
- 15 炭素原子数4~20の α -オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、4-メチルペシテノ-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘptaデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチルデセン-1、11-メチルドデセン-1、12-エチルテトラデセン-1などが挙げられる。
- 20 プロピレンと共に重合させるコモノマーとしては、エチレン、1-ブテンが好ましい。これらの α -オレフィンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。このプロピレン共重合体におけるプロピレンから誘導される構成単位含量（プロピレン含量）は、通常50~90重量%、好ましくは55~85重量%であり、コモノマーから誘導される構成単位含量（コモノマー含量）は、通常50~10重量%、好ましくは45~15重量%である。なお、プロピレン共重合体の組成は、 ^{13}C -NMRによる測定で求められる。
- 25 本発明に用いられるアイソタクティックポリプロピレン (B) は、公知の重合方法により製造することができる。あるいは市販のものを入手して使用することもできる。
- 30 アイソタクティックポリプロピレン (B) は、メルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 230°C、荷重2.16 kg) が通常0.01~100 g/10分、好ましくは0.1~80 g/10分、さらに好ましくは0.3~60 g/10分である。

シンジオタクティックポリプロピレン (C)

- 35 本発明においてシンジオタクティックポリプロピレン (C) は、 ^{13}C -NMRで測定したシンジオタクティックペンタッド分率が0.60以上であり、好ましくは0.65以上の高立体規則性のものが利用できる。
- 40 また、シンジオタクティックポリプロピレン (C) としては、シンジオタクティックポリプロピレン構造のプロピレン単独重合体のみならず、プロピレンとエチレンまたは炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体も利用できる。共重合体中の他のオレフィンとしてのエチレンまたは炭素数4以上の α -オレフィンの含量としては6重量%以下のものが好ましく利用される。
- 45 シンジオタクティックポリプロピレン構造の単独または共重合体を製造するに用いる触媒としては、前述の文献に記載された化合物の他に特開平2-41303号公報、特開平2-41305号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平4-69394号公報に記載されているような互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物および助触媒からなるような触媒を挙げることができるが、異なる構造の触媒であっても ^{13}C -NMRによって測定されるシンジオタクティックペンタッド分率が0.6以上のポリプロピレンを製造できるものであれば利用できる。

遷移金属触媒に対する助触媒（好ましくはアルミニノキサン）の使用割合としては通常10～1000000モル倍、好ましくは50～5000モル倍である。また重合条件については特に制限はなく不活性媒体を用いる溶媒重合法、あるいは実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。重合温度としては−100～200°C、重合圧力としては常圧～100kg/cm²−Gで行うのが一般的である。好ましくは0～100°C、常圧～50kg/cm²−Gである。

これらシンジオタクティックポリプロピレン（C）の分子量としてはASTM-D 12 38、230°C、2.16kg荷重で測定したメルトフローインデックス（メルトフロー レート）が0.01～100g/10分、好ましくは0.05～50g/10分の範囲の
比較的分子量が高いものを利用すると押出成形物の物性の点で好ましい。

本発明で使用されるシンジオタクティックポリプロピレン（C）には必要に応じて公知の添加剤、例えばプロッキング防止剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、耐候安定剤、耐放射線剤、顔料、染料等を添加してもよい。

15 軟化剤（D）

軟化剤とは、加工性や硬度の調整剤として用いられるものであり、たとえばゴム工業便覧（日本ゴム協会編、昭和48年刊）において説明されている。

具体的には、
20 プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；
コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；
ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、椰子油等の脂肪油系軟化剤；
トール油；
サブ、（ファクチス）；
25 蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；
リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；
ナフテン酸；
パイン油、ロジンまたはその誘導体；
30 テルペン樹脂、石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子物質；
ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系軟化剤；
マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状ポリイソブレン、末端変性ポリイソブレン、水添末端変性ポリイソブレン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油などが挙げられる。中でも、石油系軟化剤、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。
35 軟化剤（D）は、熱可塑性エラストマーを製造する際に、他の原料とともに添加してもよいし、用いる原料ゴムをあらかじめ軟化剤（D）で油展しておいてもよい。

40

架橋剤（E）

本発明で用いられる架橋剤（E）としては、たとえば有機過酸化物、イオウ、イオウ化合物、フェノール樹脂等のフェノール系加硫剤などが挙げられるが、中でも有機過酸化物が好ましく用いられる。

45 有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジー（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジー（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-

ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

中でも、臭気性、スコーチ安定性の点で2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよびn-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレートが好ましく、中でも1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが最も好ましい。

この有機過酸化物は、ゴム成分(A1)、アイソタクティックポリプロピレン(B)、シンジオタクティックポリプロピレン(C)および軟化剤(D)の合計量100重量部に対して、通常0.01~1.0重量部、好ましくは約0.03~0.9重量部の割合で用いられる。有機過酸化物を上記割合で用いると、耐熱性、引張特性、弹性回復性、反撥弹性等のゴム的性質および強度が十分な熱可塑性エラストマーが得られる。また、この熱可塑性エラストマーは成形性に優れている。

本発明においては、前記有機過酸化物による架橋処理に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N,4-ジニトロソアニリン、ニトロベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミド等の架橋助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラートまたはビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーを配合することができる。このような化合物により、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明においてはジビニルベンゼンを用いると、

取扱い易さ、前記被処理物の主成分たるゴム成分(A1)、アイソタクティックポリプロピレン(B)およびシンジオタクティックポリプロピレン(C)等への相溶性が良好であり、かつ有機ペルオキシド可溶化作用を有し、有機過酸化物の分散助剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性のバランスのとれた熱可塑性エラストマーが得られるため最も好ましい。

本発明においては、このような架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーの配合量は、ゴム成分(A1)、アイソタクティックポリプロピレン(B)、シンジオタクティックポリプロピレン(C)、および軟化剤(D)の合計量100重量%に対して、通常、0.01~1.0重量%、特に0.03~0.9重量%の範囲が好ましく、この範囲内で架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーを配合することにより、流動性に優れ、かつ、加工成形する際の熱履歴により物性の変化が少ない熱可塑性エラストマーが得られる。

40 その他の成分
本発明に係る熱可塑性エラストマー中に、必要に応じて、スリップ剤、充填剤、酸化防止剤、耐候安定剤、着色剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

45 上記スリップ剤としては、たとえば脂肪酸アミド、シリコーンオイル、グリセリン、ワックス、パラフィン系オイルなどが挙げられる。
これらの成分は、流動性や硬度の調整剤として軟化剤を動的に熱処理した後に添加しても良い。

充填剤としては、従来公知の充填剤、具体的には、カーボンブラック、クレー、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、ケイソウ土、シリカ、アルミナ、グラファイト、ガラス纖維

などが挙げられる。

成形体

本発明に係る熱可塑性エラストマー成形体は、公知の成形方法により得られるが、特に押出成形により製造するのが好ましい。押出成形は、一軸押出機、二軸押出機等の従来公知の押出装置、成形条件を採用することができる。

成形品としては、グラスランチャネル、ウェザーストリップスponジ、ボディパネル、ステアリングホイール、サイドシールド等の自動車部品、工業機械部品、電線被覆ゴム、コネクター、キヤッププラグ等の電気電子部品、上水板、騒音防止壁等の土木建築部品、医療部品、靴底、サンダル等の履物、ゴルフクラブグリップ、野球バットグリップ、水泳用フィン、水中眼鏡等のレジャー用品；ガスケット、防水布、ガーデンホース、ベルト等の雑品などの用途に供され、柔軟性、機械的強度、形状回復性、反撥弾性、高温機械物性などが要求されるものがあげられる。

本発明に係る熱可塑性エラストマーは、ゴム弾性、押出成形性に優れているので、容易に目的とする成形品に成形することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例および比較例で用いた結晶性ポリプロピレンの融点(T_m)、実施例および比較例で得られた熱可塑性エラストマー(TPE)のメルトフローレート(MFR)、実施例および比較例で得られた熱可塑性エラストマーからなる成形体の硬度、引張強度、伸び、圧縮永久歪み(CS)、押出成形性の測定ないし評価は、次の方法に従って行なった。

(1) メルトフローレート(MFR)

熱可塑性エラストマー組成物のメルトフローレートは、ASTM D1238に準拠して 230°C 、 10 kg 荷重で測定した。

(2) 硬度

硬度は、JIS K6253に準拠して、ショナーA硬度を測定した。

測定は、プレス成形機によりシートを作製し、A型測定器を用い、押針接触後直ちに目盛りを読み取った。

(3) 引張強度および伸び

JIS K6251に準拠して、引張試験を下記の条件で行ない、破断時の引張強度と伸びを測定した。

試験は、プレス成形機によりシートを作製し、JIS 3号試験片を打ち抜き引張速度 $500\text{ mm}/\text{分}$ の条件で行なった。

(4) 圧縮永久歪みCS

縦型射出成形機にて直径 29.0 mm 、厚さ 12.7 mm の円柱状の成形品を製造し、JIS K6262に準拠して、スペーサーにより 25% 圧縮、 70°C 、24時間熱処理を行い、処理後 23°C 恒温室で30分放置した後、厚さを測定した。

(5) 目やに

田辺プラスチック機械(株)社製 $50\text{ mm} \phi$ 押出機にてベルト状ダイスを設置し、C1/C2/C3/C4/C5/H/D=160/170/180/190/190/190の温度条件にて熱可塑性エラストマーを押出成形し、ダイスに付着する目やにの単位押出量当たりの量を測定した。

(6) ガイドロールへの付着

上記(5)の押出機にて押出成形時、ダイスよりベルト状の成形体が水槽中に押し出され、水槽内をガイドロールにしたがって連続的に移送された。水槽中のガイドロールに成形品の付着が見られない場合を○、付着が見られる場合を×とした。

[参考例]

内容積 200 リットルのオートクレーブをプロピレンで置換した後、常法にしたがって合成したイソプロピルペンタジエニル-1-フルオレンをリチウム化し、四塩化ジルコニウムと反応し再結晶することで得たイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレン)ジルコニウムジクロリド 0.2 g と東ソー・アクゾ(株)社製メチルアミノキサン(重合度 16.1) 30 g を装入し、次いで液状プロピレンを 40 kg 装入し、次いで 60 °C に昇温し該温度で 1 時間重合し、次いでメタノールを 1 kg 装入して脱灰し、次いで未反応のプロピレンをバージして濾過して 20.0 kg のシンジオタクティックポリプロピレンを得た。このポリプロピレンは ^{13}C -NMR によればシンジオタクティックペントアンド分率は 0.793 であり、メルトフローインデックス(以下、MI と記す) 230 °C 、 2.16 kg f で測定) は 8.2 g / 10 分、 1,2,4 トリクロロベンゼンで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比(以下、M_w/M_n と記す) は 2.4 であった。このシンジオタクティックポリプロピレン 100 重量部に対して酸化防止剤 [日本チバガイギー(株) 製、商品名 Irgaphos 168] 0.1 重量部、日本チバガイギー(株) 製、商品名 イルガノックス 1010] 0.05 重量部、エチレンビスステアリルアマイト 0.1 重量部を配合してして 50 mm φ 単軸押出機で 200 °C にてペレットを製造した(以下、SPP と略記する)。SPP の MFR は 10.2 g / 10 分(230 °C 、 2.16 kg f) であった。

20 実施例 1

ゴム成分として油展エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム [エチレン含量: 78 モル%、プロピレン含量: 22 モル%、ヨウ素価: 13、ムーニー粘度 [ML₁₊₄ (100 °C)] 74、油展量: ゴム 100 重量部に対してパラフィン系プロセスオイル(出光興産(株) 製、商品名 PW-380) を 62 重量部; 以下、EPT と略す。] 66 重量部とエチレン・プロピレン共重合体(エチレン含量: 40 モル%、プロピレン含量 60 モル%、MFR = 0.5 g / 10 分(230 °C 、 2.16 kg f) 10 重量部、アイソタクティックポリプロピレン成分としてアイソタクティックホモポリプロピレン (MFR = 0.5 g / 10 分(230 °C 、 2.16 kg f)、以下 PP-1 と略す。) 7.5 重量部とアイソタクティックホモポリプロピレン(MFR = 1.5 g / 10 分(230 °C 、 2.16 kg f)、以下 PP-2 と略す。) 14 重量部、SPP を 2.5 重量部、カーボンブラックマスターバッチ(カーボンブラック 40 重量%、低密度ポリエチレン 60 重量%) 2.5 重量部、酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤 [日本チバガイギー(株) 製、商品名 イルガノックス 1010] 0.1 重量部と、耐候剤としてジアゾ系耐候安定剤 [日本チバガイギー(株) 製、商品名 チヌビン 326] 0.1 重量部と HALS 系耐候安定剤 [三共(株) 製、商品名 Sanol LS-770] 0.05 重量部、滑剤として脂肪酸アミド系滑剤 [ライオン(株) 製、商品名 アーモスリップ CP] 0.3 重量部、架橋剤として有機過酸化物 [日本油脂(株) 製、商品名 パーへキサ 25B] 0.28 重量部と、架橋助剤としてジビニルベンゼン(DVB) 0.21 重量部とをヘンシェルミキサーで充分混合し、押出機 [品番 TEM-50、東芝機械(株) 製、L/D = 40、シリンダー温度: C1~C2 120 °C、C3~C4 140 °C、C5~C6 180 °C、C7~C8 200 °C、C9~C12 220 °C、ダイス温度: 210 °C、スクリュー回転数: 200 rpm、押出量: 40 kg/h) にてパラフィン系プロセスオイル [出光興産(株) 製、商品名 PW-380] 20 重量部をシリンダーに注入しながら

ら造粒を行ない、熱可塑性エラストマーのペレットを得た。
このペレット状の熱可塑性エラストマーより得られた成形体とその押出成形性について前記方法に従って評価した。その結果を表1に示す。

5 実施例 2

実施例1において、SPPを5重量部とPP-1を5重量部とした以外は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

比較例 1

10 実施例1において、SPPを添加せず、PP-1を10重量部に変更した以外は、実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

比較例 2

15 実施例1において、SPP20重量部、PP-1を4重量部、PP-2を無添加とした以外は、実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

表 1

概要		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
原料	ゴム成分	重量%	42.3	42.3	42.3
	アイソタクティックPP	重量%	17.9	15.8	20.0
	シンジオタクティックPP パラフィン系	重量%	2.1	4.2	16.7
	プロセスオイル	重量%	37.7	37.7	37.7
架橋剤	カーボンマスター/バッチ添加量	重量部	2.5	2.5	2.5
	過酸化物	重量部	0.28	0.28	0.28
架橋助剤	ジビニルベンゼン	重量部	0.21	0.21	0.21
	MFR	g/10min	39	37	40
物性	硬度	ショア-A	72	70	74
	引張強度	MPa	4.6	4.4	4.4
	伸び	%	450	480	390
	圧縮永久歪み	%	45	44	45
押出特性	目やに	g一目やに/ ton—材料	1.9	7.5	14.2
	ガイドホールへの密着	—	無し	無し	有り

5. 産業上の利用可能性

本発明に係る熱可塑性エラストマーは、ゴム弾性、押出成形性に優れているので、容易に目的とする成形品に成形することができる。

請求の範囲

1. 一部または全部が架橋されたゴム (A)、アイソタクティックペンタッド分率が0.8以上であるアイソタクティックポリプロピレン (B)、シンジオタクティックペンタッド分率が0.6以上であるシンジオタクティックポリプロピレン (C) および軟化剤 (D) を含み、前記架橋されたゴム (A)、アイソタクティックポリプロピレン (B)、シンジオタクティックポリプロピレン (C) および軟化剤 (D) の合計100重量%に対してシンジオタクティックポリプロピレン (C) が0.5~10重量%の範囲にあり、ASTM D 1238、230°C、10 kg 荷重で測定したメルトフローレートが0.01~1000 g/10分である熱可塑性エラストマー。
2. 一部または全部が架橋されたゴム (A) を 5~94重量%、
アイソタクティックポリプロピレン (B) を 4.5~85重量%、
シンジオタクティックポリプロピレン (C) を 0.5~10重量%、
15 および軟化剤 (D) を 1.0~60重量%
含有する請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー。
((A)、(B)、(C)、(D) の合計を100重量%とする。)
3. ゴム成分 (A1)、アイソタクティックポリプロピレン (B)、シンジオタクティックポリプロピレン (C) および軟化剤 (D) を含有する混合物を、架橋剤 (E) の存在下に動的に熱処理することにより得られる請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー。
4. ゴム成分 (A1)、ポリプロピレン、および軟化剤 (D) を含有する混合物を架橋剤 (E) の存在下に動的に熱処理した後に、さらにポリプロピレンを添加して溶融混練することにより得られる請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー。(ここで、ポリプロピレンはアイソタクティックポリプロピレン (B) および/またはシンジオタクティックポリプロピレン (C) である。)
5. ゴム成分 (A1) がムーニー粘度 (ML₁₊₄ (100°C)) が10~250の範囲にあるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (a1) 及び/又はASTM D 1238、190°C、2.16 kg 荷重で測定したメルトフローレートが0.1~100 g/10分のエチレン・α-オレフィン共重合体ゴム (a2) であり、
アイソタクティックポリプロピレン (B) のASTM D 1238、230°C、2.16 kg 荷重で測定したメルトフローレートが0.01~100 g/10分の範囲にあり、
35 シンジオタクティックポリプロピレン (C) のASTM D 1238、230°C、2.16 kg 荷重で測定したメルトフローレートが0.01~100 g/10分の範囲にある請求の範囲第3項または第4項記載の熱可塑性エラストマー。
6. 架橋剤 (E) が有機過酸化物である請求の範囲第3ないし5項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。
7. 請求の範囲第1ないし6項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを押出成形加工してなる成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L21/00, C08L23/10, C08K5/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L7/00-21/02, C08L23/10, C08K5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-212348 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 August, 2000 (02.08.00), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-7
Y	JP 2001-11247 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 November, 2003 (25.11.03)Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1' C08L21/00, C08L23/10, C08K5/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C1' C08L7/00-21/02, C08L23/10, C08K5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-212348 A (三井化学株式会社) 200 0. 08. 02, 特許請求の範囲、【0001】段落 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 2001-11247 A (三井化学株式会社) 200 1. 01. 16, 特許請求の範囲、【0001】段落 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

三谷 祥子

4 J 3041



電話番号 03-3581-1101 内線 3455